

**PATENT**

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

In re Application of:

Susanne KNOP, et al. : Attorney Docket: 2002DE139  
Serial No.: to be Assigned :  
Filed: October 14, 2003 :  
For: Reduced-Halogen-Content Flame-Retardant Mixtures  
for Producing Low-Emission Flexible Polyurethane Foams

**TRANSMITTAL OF CERTIFIED COPY**

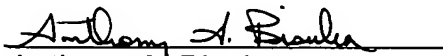
Mail Stop Patent Application  
Commissioner for Patents  
P. O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

Dear Sir:

In accordance with 35 U.S.C. 119 and the International Convention, the priority and benefit of the filing date of the following foreign patent application mentioned in the declaration of this application is hereby claimed:

Country:	Germany
Application No.	102 47 973.9
Filing Date:	15 October 2002

The certified copy of the above-mentioned patent application is attached.  
Respectfully submitted,

  
Anthony A. Bisulca  
Attorney for Applicant  
Registration No. 40,913

**(CUSTOMER NUMBER 25,255)**

Clariant Corporation  
Industrial Property Department  
4000 Monroe Road  
Charlotte, NC 28205  
Phone 704 331-7151  
Fax 704 331-7707

# BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



## Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

**Aktenzeichen:** 102 47 973.9

**Anmeldetag:** 15. Oktober 2002

**Anmelder/Inhaber:** Clariant GmbH, Frankfurt am Main/DE

**Bezeichnung:** Halogenreduzierte Flammenschutzmittelmischungen zur Herstellung von emissionsstabilen Polyurethanweichschäumen

**IPC:** C 07 F, C 09 K

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 5. Juni 2003  
Deutsches Patent- und Markenamt  
Der Präsident  
Im Auftrag



Wehmeyer

## Beschreibung

- 5 Halogenreduzierte Flammschutzmittelmischungen zur Herstellung von emissionsstabilen Polyurethanweichschäumen

Die Erfindung betrifft halogenreduzierte Flammschutzmittelmischungen, ein Verfahren zur Herstellung solcher Mischungen sowie die Verwendung dieser  
10 Mischung als Flammschutzmittel, insbesondere zur Herstellung von emissionsstabilen Polyurethanweichschäumen

Polyurethanschaumstoffe werden in vielen Bereichen, wie Möbel, Matratzen, Transport, Bau und technische Dämmung als Kunststoffe eingesetzt. Zum Erreichen  
15 hoher Flammschutzanforderungen, wie sie für Materialien u. a. für den Automobil-, Bahn- und Flugzeuginnenausstattungs-bereich sowie die Baupolisierung gefordert sind, müssen Polyurethanschaumstoffe in der Regel mit Flammschutzmitteln ausgerüstet werden. Hierzu sind eine Vielzahl unterschiedlicher Flammschutzmittel bekannt und kommerziell erhältlich. Deren Verwendung stehen allerdings vielfach  
20 erhebliche anwendungstechnische Probleme bzw. toxikologische Bedenken entgegen.

So treten bei Verwendung fester Flammschutzmittel wie z.B. Melamin, Ammoniumpolyphosphat und Ammoniumsulfat dosiertechnische Probleme auf, die  
25 vielfach Modifikationen der Verschäumenanlagen, d.h. aufwendige Umbauten und Anpassungen notwendig machen. Ein Großteil der eingesetzten flüssigen Flammschutzmittel, wie beispielsweise Tris(2-chlorethyl)-phosphat, Tris(2-chlorisopropyl)phosphat und Tetrakis(2-chlorethyl)ethylendiphosphat sind durch eine deutliche Migrationsneigung gekennzeichnet, die die Verwendbarkeit in offenzelligen  
30 Polyurethanweichschaumsystemen für die Automobil-Innenausstattung aufgrund der Anforderungen an die kondensierbaren Emissionen (Fogging) weitgehend einschränken.

Unter Fogging versteht man die Kondensation von verdampften flüchtigen Bestandteilen aus der Kraftfahrzeug-Innenausstattung an Glasscheiben, insbesondere an der Windschutzscheibe. Diese Erscheinung kann nach DIN 75201 quantitativ beurteilt werden.

5

Weiterhin werden aus ökotoxikologischen Gesichtspunkten sowie aufgrund verbesserter Brandnebenerscheinungen bezüglich Rauchgasdichte und Rauchgastoxizität halogenfreie Flammenschutzmittelsysteme bevorzugt. Auch aus anwendungstechnischen Gründen können halogenfreie Flammenschutzmittel von besonderem Interesse sein. So beobachtet man z.B. bei der Verwendung von halogenierten Flammenschutzmitteln starke Korrosionserscheinungen an den zur Flammkaschierung von Polyurethanschäumen verwendeten Anlagenteilen. Dies kann auf die bei der Flammkaschierung halogenhaltiger Polyurethanschäume auftretenden Halogenwasserstoffsäure-Emissionen zurückgeführt werden.

10



15

Als Flammkaschierung bezeichnet man ein Verfahren zur Verbindung von Textilien und Schaumstoffen, bei der eine Seite einer Schaumstoffolie mit Hilfe einer Flamme angeschmolzen und in unmittelbarem Anschluss daran mit einer Textilbahn verpresst wird.

20

Vor dem Hintergrund des Trends zur Berücksichtigung von gasförmigen Emissionen (Volatile Organic Compounds = VOC) ergeben sich zudem wachsende Anforderungen an die Migrationsstabilität von Flammenschutzmitteln.



25

Lösungen im Sinne hoher Migrationsstabilität bieten beispielsweise hydroxylgruppentragende oligomere Phosphorsäureester (DE-OS 43 42 972) und Hydroxyalkylphosphonate (DE-OS 199 27 548). Diese zeigen nur geringe Fogging-Beiträge, allerdings zeigen die Produkte gemäss der letztgenannten Schrift einen stark weichmachenden Effekt.

30

Werden nach dem bisherigen Stand der Technik halogenhaltige Flammenschutzmittel eingesetzt, so können zwar flammgeschützte Polyurethane mit gutem mechanischen Eigenschaftsprofil der Schaumstoffe hergestellt werden, jedoch ist durch die verarbeitungstechnischen Probleme der HCl-Freisetzung bei der Flammkaschierung

und die ungünstigen Brandnebenerscheinungen die Verwendung dieser Schaumstoffe eingeschränkt. Es wird daher ständig nach Systemen gesucht, die einen hohen Flammschutz, vereinigt mit einem reduzierten Halogengehalt, erbringen und in den wichtigsten Eigenschaften keine Verschlechterung erfahren.

5

Es ist Aufgabe der vorliegenden Erfindung, Flammschutzmittel-Mischungen zur Verfügung zu stellen, die die vorgenannten Nachteile nicht aufweisen und bei einem reduzierten Halogengehalt zumindestens gleiche Flammschutzwirkung zeigen.

- 10 Die vorliegende Aufgabe wird gelöst durch Mischungen aus Hydroxyalkylphosphonaten und chlorierten Phosphorsäureestern.



- Überraschenderweise wurde gefunden, dass die erfindungsgemäßen Mischungen eine synergistische Wirkung zeigen und weniger an Gesamtmischung zur Erreichung einer vergleichbaren Brandklasse bei reduziertem Halogengehalt sowie  
15 verbessertem Foggingverhalten benötigt wird als der Fachmann erwarten würde.

Bevorzugt enthalten diese Mischungen 30 bis 70 Gew.-% Hydroxyalkylphosphonate und 70 bis 30 Gew.-% chlorierte Phosphorsäureester.

20

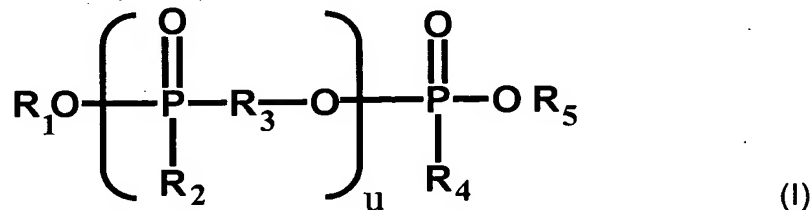
Besonders bevorzugt enthalten diese Mischungen 40 bis 60 Gew.-% Hydroxyalkylphosphonate und 60 bis 40 Gew.-% chlorierte Phosphorsäureester.



- Bevorzugt enthalten diese Mischungen 45 bis 55 Gew.-% Hydroxyalkylphosphonate und 55 bis 45 Gew.-% chlorierte Phosphorsäureester.  
25

Bevorzugt entsprechen die Hydroxyalkylphosphonate der allgemeinen Formel I,

30

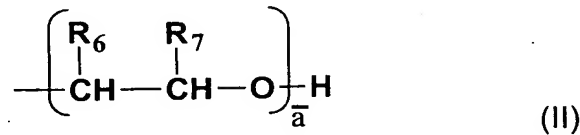


in der

u eine Kettenlänge von 0 bis 10

R<sub>1</sub>, R<sub>5</sub> gleich oder verschieden sind und einen hydroxylgruppenhaltigen Rest der allgemeinen Formel II

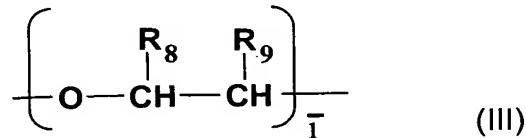
5



R<sub>2</sub>, R<sub>4</sub> gleich oder verschieden sind und eine Alkyl-, Aryl- oder Alkylarylgruppe mit 1 bis 12 C-Atomen

10

R<sub>3</sub> einen Rest der allgemeinen Formel III



15

$\bar{a}$  eine durchschnittliche Kettenlänge von 0 bis 4

$\bar{1}$  eine durchschnittliche Kettenlänge von 0 bis 4

R<sub>6</sub>, R<sub>7</sub>, R<sub>8</sub>, R<sub>9</sub> gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander für H oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 6 C-Atomen stehen, bedeuten.

20

Besonders bevorzugt bedeuten

u eine Kettenlänge von 0 oder 1

$\bar{a}$  eine durchschnittliche Kettenlänge von 1 bis 2

$\bar{1}$  eine durchschnittliche Kettenlänge von 1 bis 2

25

R<sub>2</sub>, R<sub>4</sub> sind gleich oder verschieden und stehen unabhängig voneinander für eine Alkylgruppe mit 1 bis 5 C-Atomen

R<sub>6</sub>, R<sub>7</sub>, R<sub>8</sub>, R<sub>9</sub> sind gleich oder verschieden und stehen unabhängig voneinander für H oder eine Alkylgruppe mit 1 oder 2 C-Atomen.

30

In den Formeln der vorgenannten, erfindungsgemäß eingesetzten

Hydroxyalkylphosphonate geben Zahlen wie u (für Formel I) an, wie oft eine bestimmte Gruppe im Molekül enthalten ist. Dabei sind auch Mischungen verschiedener Hydroxyalkylphosphonate möglich, d.h. dass die Werte für u verschieden groß sein können und man schließlich einen Mittelwert  $\bar{u}$  erhält.

Bevorzugt handelt es sich bei den Hydroxyalkylphosphonaten um Methanphosphonsäureoxethylat, Ethanphosphonsäureoxethylat, Methanphosphonsäurepropoxylat, Ethanphosphonsäurepropoxylat, Propanphosphonsäureoxethylat, Propanphosphonsäurepropoxylat, Diethylen-glykol-bis-(hydroxyalkoxy)methanphosphonat, und/oder Ethylenglykol-bis-(hydroxyalkoxy)-ethanphosphonat.

Bevorzugt handelt es sich bei den halogenierten Phosphorsäureestern um Tris(2-chlorethyl)phosphat, Tris(2-chlorisopropyl)phosphat, Dichlorisopropylphosphat, Trisdichlorisopropylphosphat und/oder Tetrakis(2-chlorethyl)ethylendiphosphat.

Die Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Herstellung von flammwidrigen Polyurethanweichschäumen mit Mischungen aus Hydroxyalkylphosphonaten und chlorierten Phosphorsäureestern, bei dem man organische Polyisocyanate mit Verbindungen mit mindestens 2 gegenüber Isocyanaten reaktionsfähigen Wasserstoffatomen mit üblichen Treibmitteln, Stabilisatoren, Aktivatoren und/oder weiteren üblichen Hilfs- und Zusatzstoffen in Gegenwart von halogenfreien Hydroxyalkylphosphonaten der allgemeinen Formel I und chlorierten Phosphorsäureestern umsetzt.

Bevorzugt werden die Mischungen aus Hydroxyalkylphosphonaten der allgemeinen Formel I und chlorierten Phosphorsäureestern in einer Menge von 0,01 bis 50 Gewichtsteilen, bezogen auf den resultierenden Polyurethanweichschaum, eingesetzt.

Bevorzugt werden die Mischungen aus Hydroxyalkylphosphonaten der allgemeinen Formel I und chlorierten Phosphorsäureestern in einer Menge von 0,5 bis 20 Gewichtsteilen, bezogen auf den resultierenden Polyurethanweichschaum, eingesetzt.

Besonders bevorzugt werden die Mischungen aus Hydroxyalkylphosphonaten der allgemeinen Formel I und chlorierten Phosphorsäureestern in einer Menge von 0,5 bis 10 Gewichtsteilen, bezogen auf den resultierenden Polyurethanweichschaum, eingesetzt.

Bevorzugt handelt es sich bei den Hydroxyalkylphosphonaten der allgemeinen Formel I um bei Verarbeitungstemperatur flüssige Verbindungen. Unter der Verarbeitungstemperatur wird hierbei die Temperatur verstanden, bei der die Polyurethanrohstoffe den Dosier- und Mischaggregaten der Verschäumanlagen zugeführt werden. In der Regel werden hier in Abhängigkeit der Viskositäten der Komponenten und Auslegung der Dosieraggregate Temperaturen zwischen 20 und 80°C gewählt.

Bevorzugt handelt es sich bei den Hydroxyalkylphosphonaten der allgemeinen Formel I um gegenüber Isocyanaten reaktive Verbindungen.

Bei den vorgenannten Verfahren können an sich weitere übliche Hilfsstoffe eingesetzt werden.

Die vorgenannte Aufgabe wird ebenfalls gelöst durch die Verwendung von Mischungen aus Hydroxyalkylphosphonaten der allgemeinen Formel I und chlorierten Phosphorsäureestern als Flammenschutzmittel.

Insbesondere betrifft die Erfindung die Verwendung von Mischungen aus Hydroxyalkylphosphonaten der allgemeinen Formel I und chlorierten Phosphorsäureestern als Flammenschutzmittel zur Herstellung von emissionsstabilen flammwidrigen Polyurethanweichschäumen.

Hierfür werden bevorzugt Mischungen, die 30 bis 70 Gew.-%

Hydroxyalkylphosphonate und 70 bis 30 Gew.-% chlorierte Phosphorsäureester enthalten, verwendet.

Besonders bevorzugt werden Mischungen, die 40 bis 60 Gew.-%

Hydroxyalkylphosphonate und 60 bis 40 Gew.-% chlorierte Phosphorsäureester enthalten, verwendet.

Insbesondere bevorzugt werden Mischungen, die 45 bis 55 Gew.-%

Hydroxyalkylphosphonate und 55 bis 45 Gew.-% chlorierte Phosphorsäureester enthalten, verwendet.



Die Herstellung von Schaumstoffen auf Isocyanatbasis ist an sich bekannt und z.B. in DE-OS 16 94 142, DE-OS 16 94 215 und DE-OS 17 20 768 beschrieben.

Es handelt sich dabei vorwiegend um Urethan- und/oder Isocyanurat- und/oder Allophanat- und/oder Uretidion- und/oder Harnstoff- und/oder Carbodiimidgruppen aufweisende Schaumstoffe. Die erfindungsgemäße Verwendung erfolgt vorzugsweise bei der Herstellung von Polyurethan- und Polyisocyanurat-Schaumstoffen.

10 Für die Herstellung der Schaumstoffe auf Isocyanatbasis werden eingesetzt:

Als Ausgangskomponenten: Aliphatische, cycloaliphatische, araliphatische, aromatische und heterocyclische Polyisocyanate (z.B. W. Siefken in Justus Liebigs Annalen der Chemie, 562, S. 75-136), beispielsweise solche der Formel  $Q(NCO)_n$ , in der  $n = 2$  bis 4, vorzugsweise 2 bis 3, und Q einen aliphatischen

15 Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 18, vorzugsweise 6 bis 10 C-Atomen, einen cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 4 bis 15, vorzugsweise 5 bis 10 C-Atomen, einen aromatischen Kohlenwasserstoffrest mit 6 bis 15, vorzugsweise 6 bis 13 C-Atomen oder einen araliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 8 bis 15, vorzugsweise 8 bis 13 C-Atomen, bedeuten, z.B. solche Polyisocyanate, wie sie in  
20 der DE-OS 28 32 253, Seiten 10 bis 11, beschrieben werden. Besonders bevorzugt werden in der Regel die technisch leicht zugänglichen Polyisocyanate, die sich vom 2,4- und/oder 2,6-Toluyldiisocyanat bzw. von 4,4'- und/oder 2,4'-Diphenylmethandiisocyanat ableiten.

25 Ausgangskomponenten sind ferner Verbindungen mit mindestens zwei gegenüber Isocyanaten reaktionsfähigen Wasserstoffatomen mit einem Molekulargewicht von 400 bis 10.000 („Polyolkomponente“). Hierunter versteht man neben Aminogruppen, Thiogruppen oder Carboxylgruppen aufweisende Verbindungen, vorzugsweise Hydroxylgruppen aufweisende Verbindungen, insbesondere 2 bis 8 Hydroxylgruppen  
30 aufweisende Verbindungen, speziell solche vom Molekulargewicht 1000 bis 6000, vorzugsweise 200 bis 6000, in der Regel 2 bis 8, vorzugsweise aber 2 bis 6 Hydroxylgruppen aufweisende Polyether und Polyester sowie Polycarbonate und Polyesteramide, wie sie für die Herstellung von homogenen und von zellförmigen Polyurethanen an sich bekannt sind und wie sie etwa in der DE-OS 28 32 253

beschrieben werden. Die mindestens zwei Hydroxylgruppen aufweisenden Polyether und Polyester sind erfindungsgemäß bevorzugt.

Gegebenenfalls sind weitere Ausgangskomponenten Verbindungen mit mindestens  
 5 zwei gegenüber Isocyanaten reaktionsfähigen Wasserstoffatomen und einem Molekulargewicht von 32 bis 399. Auch in diesem Fall versteht man hierunter Hydroxylgruppen und/oder Aminogruppen und/oder Thiogruppen und/oder Carboxylgruppen aufweisende Verbindungen, vorzugsweise Hydroxylgruppen und/oder Aminogruppen aufweisende Verbindungen, die als  
 10 Kettenverlängerungsmittel oder Vernetzungsmittel dienen. Diese Verbindungen weisen in der Regel 2 bis 8, vorzugsweise 2 bis 4 gegenüber Isocyanaten reaktionsfähige Wasserstoffatome auf. Beispiele hierfür werden ebenfalls in der DE-OS 28 32 253 beschrieben.

15 Wasser und/oder leicht flüchtige organische Substanzen als Treibmittel, z.B. n-Pentan, i-Pentan, Cyclopentan, halogenhaltige Alkane, wie Trichlormethan, Methylenchlorid oder Chlorfluoralkane, CO<sub>2</sub> und andere.

Gegebenenfalls werden Hilfs- und Zusatzmittel mitverwendet wie Katalysatoren der  
 20 an sich bekannten Art, oberflächenaktive Zusatzstoffe, wie Emulgatoren und Schaumstabilisatoren, Reaktionsverzögerer, z.B. sauer reagierende Stoffe wie Salzsäure oder organische Säurehalogenide, ferner Zellregler der an sich bekannten Art wie Paraffine oder Fettalkohole und Dimethylpolysiloxane sowie Pigmente oder  
 Farbstoffe und weitere Flammenschutzmittel der an sich bekannten Art, ferner  
 25 Stabilisatoren gegen Alterungs- und Witterungseinflüsse, Weichmacher und fungistatisch und bakteriostatisch wirkende Substanzen sowie Füllstoffe, wie Bariumsulfat, Kieselgur, Ruß- oder Schlämmkreide (DE-OS 27 32 292).

Weitere Beispiele von gegebenenfalls erfindungsgemäß mitzuverwendenden  
 30 oberflächenaktiven Zusatzstoffen und Schaumstabilisatoren sowie Zellreglern, Reaktionsverzögerern, Stabilisatoren, flammhemmenden Substanzen, Weichmachern, Farbstoffen und Füllstoffen sowie fungistatisch und bakteriostatisch wirksamen Substanzen sowie Einzelheiten über Verwendungs- und Wirkungsweise

dieser Zusatzmittel sind im Kunststoff-Handbuch, Band VII, Carl Hanser Verlag, München, 1993, auf den Seiten 104 bis 123 beschrieben.

Durchführung des Verfahrens zur Herstellung von Polyurethanschaumstoffen:

- 5 Die Reaktionskomponenten werden nach dem an sich bekannten Einstufenverfahren, dem Prepolymerverfahren oder dem Semiprepolymerverfahren zur Umsetzung gebracht, wobei man sich oft maschineller Einrichtungen bedient; z.B. solcher, die in der US-PS 2 764 565 beschrieben werden. Einzelheiten über Verarbeitungseinrichtungen, die auch erfindungsgemäß in Frage kommen, werden  
10 im Kunststoff-Handbuch, Band VI, Carl Hanser Verlag, München, 1993, auf den Seiten 139 bis 192 beschrieben.

Erfindungsgemäß lassen sich auch kalthärtende Schaumstoffe herstellen (GB-PS 11 62 517, DE-OS 21 53 086).

- 15 Selbstverständlich können aber auch Schaumstoffe durch Blockverschäumung oder nach dem an sich bekannten Doppeltransportbandverfahren hergestellt werden.

- Polyisocyanuratschaumstoffe werden nach den hierfür bekannten Verfahren und  
20 Bedingungen hergestellt.

- Somit können die erfindungsgemäß flammgeschützten Polyurethan-Kunststoffe als Elastomere durch Gießen, als Hart- oder Weichschäume in kontinuierlicher oder diskontinuierlicher Herstellungsweise oder als geschäumte oder massive Formartikel  
25 hergestellt werden.

Bevorzugt sind Weichschaumstoffe, die durch ein Blockverschäumungsverfahren hergestellt werden.

- 30 Die nach der Erfindung erhältlichen Produkte finden z.B. folgende Anwendung: Möbelpolsterungen, Textileinlagen, Matratzen, Automobilsitze, Armlehnen und Bauelemente sowie Sitz- und Armaturverkleidungen.

Für die Beispiele wurden eingesetzt:

Methanphosphonsäureoxethylat (OMPS) (hergestellt nach Houben-Weyl, Band XII/1, Teil 1, S. 423 – 524)

Phosphorgehalt: 11,9 % (m/m)

Säurezahl: < 1mg KOH/g

5 Hydroxylzahl: 385 mg KOH/g

Weiterhin wurde als chlorierter Phosphorsäureester ein kommerziell erhältliches, flüssiges Flammschutzmittel verwendet: Tetrakis(2-chlorethyl) ethylendiphosphonat (Antiblaze V 66, Rhodia Consumer Specialities Limited)

10.

Die Erfindung wird durch die nachstehenden Beispiele erläutert:



Die oben beschriebenen Flammschutzmittel wurden in Polyurethanweichschäumen mit einem NCO-Index von 105 folgender Formulierung eingearbeitet. Der NCO-Index ist eine Kennzahl, die das prozentuale Verhältnis der eingesetzten Isocyanatmenge zur stöchiometrischen, d.h. berechneten Isocyanatmenge bei der Umsetzung je einer isocyanataktiven Gruppe mit einer Isocyanatgruppe beschreibt.

15

Für die Versuche wurden die folgenden Bestandteile eingesetzt:

20 Polyetherpolyol      ®Caradol SC 46-02, Shell Chemie, trifunktionelles Polyether-Polyol mit einer Hydroxylzahl von 48 mg KOH/g

Katalysatoren      ®Niax A-1, OSi Specialities Inc., Mischung von 70 %  
Bis-(2-Dimethylaminomethyl)ether und 30 % Dipropylenglykol  
®Dabco 33-LV, Air Products, eine Mischung von 67 %

25

Dipropylenglycol und 33 % Diazabicyclo(2,2,2)octan

Zinn(II)ethylhexanoat      ®Desmorapid SO, Rhein Chemie Rheinau GmbH,

Stabilisator      ®Tegastab B3460, Th. Goldschmidt AG, polyethermodifiziertes  
Polysiloxan

Toluylen-diisocyanat      ®Desmodur T80/T65, Bayer AG, eine Mischung aus  
30 2,4-Toluylen-diisocyanat und 2,6-Toluylen-diisocyanat

Tabelle1: Polyurethanweichschaumformulierung

Beispiel	Raumdicke: 25 kg/m <sup>3</sup>	Raumdicke: 30 kg/m <sup>3</sup>
Polyetherpolyol (®Caradol SC 46-02)	100 Teile	100 Teile
Flammschutzmittelmischung gemäß den Beispielen 1-8 (Tabelle 2)	variabel	variabel
Wasser	4,7 Teile	3,5 Teile
Bis(2-Dimethaminoethyl)ether/Glykol-Mischung (®Niax A1)	0,1 Teile	0,1 Teile
Diazabicyclo(2,2,2)octane/Dipropylenglycol (®Dabco 33-LV)	0,2 Teile	0,2 Teile
Siliconstabilisator (® Tegostab B 3640)	1,3 Teile	1,3 Teile
Zinn-II-ethylhexanoat (®Desmorapid SO)	0,10 - 0,20 Teile	0,10 - 0,20 Teile
Toluylen-diisocyanat (®Desmodur T80/T65)	Index 105	Index 105

- 5 Zur Herstellung der Polyurethanweichschäume der Beispiele wurden alle Komponenten – mit Ausnahme des Toluydendiisocyanates – intensiv vermischt und dieses zuletzt eingearbeitet.

#### Ausprüfung der Polyurethan-Weichschaumstoffe:

- 10 Zur Ermittlung der Flammfestigkeit der Polyurethanweichschäume wurde der FMVSS 302-Test (Federal Motor Vehicle Safety Standard) durchgeführt. Das Emissionsverhalten wurde in Anlehnung an die DIN 75201 gravimetrisch bestimmt. Die Stauchhärte der Schaumstoffe wurde gemäß DIN 53577 bei 40 % Stauchung ermittelt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

Tabelle 2: Ausprüfungsergebnisse

Bei- spiel	Flammschutzmittel- mischung	Teile auf 100 Teile Polyetherpolyol	FMVSS 302 Klassifizierung	Fogging DIN 75201 [mg]	Rohdichte kg/m <sup>3</sup>	Stauch- härte [kPa]
1	100 Gew.-% V66	12	SE	0,6	25	5,4
2	100 Gew.-% V66	8	SE/B	0,5	25	5,5
3	100 Gew.-% OMPS	8	SE	0,4	25	3,4
4	50 Gew.-% V66 / 50 Gew.-% OMPS	8	SE	0,4	25	5,4
5	100 Gew.-% V66	8	SE	0,5	30	3,0
6	100 Gew.-% V66	4	SE/B	0,5	30	3,4
7	100 Gew.-% OMPS	4	SE	0,4	30	3,0
8	50 Gew.-% V66 / 50 Gew.-% OMPS	4	SE	0,4	30	3,6

#### 5 Terminologie zur Beurteilung des Brandverhaltens:

SE	Selbsterlöschend
SE/NBR	Selbsterlöschend/keine Brennrate
SE/B	Selbsterlöschend/mit Brennrate
B	Brennrate

10

Aus der Tabelle 2 ist eindeutig zu entnehmen, dass die erfindungsgemäße Mischung überraschenderweise sowohl bei der Rohdichte 25 als auch bei der Rohdichte 30 eine Klassifizierung in der Brandklasse SE (FMVSS 302) mit Einsatzmengen von bereits 8 bzw. 4 php ermöglicht, die erwartungsgemäß nur bei alleiniger Verwendung des im Vergleich zu Antiblaze V66 effektiveren Flammschutzmittels OMPS

15 erreichbar schienen.

Es können flammgeschützte Polyurethane mit geringeren Gehalt an OMPS hergestellt werden, ohne dass die bei Verwendung von hydroxylgruppentragenden

20 Phosphonsäureester erwartete geringe Stauchhärte der Schaumstoffe beobachtet wird.

In dieser Weise zeichnet sich damit der mit der erfindungsgemäßen Mischung flammgeschützte Polyurethanweichschaum des Beispiels 4 durch einen im Vergleich zum Beispiel 1 halbierten Chlorgehalt bei nahezu identischen Stauchhärten und gleichem Brandverhalten aus.

Patentansprüche:

1. Mischungen aus Hydroxyalkylphosphonaten und chlorierten Phosphorsäureestern.

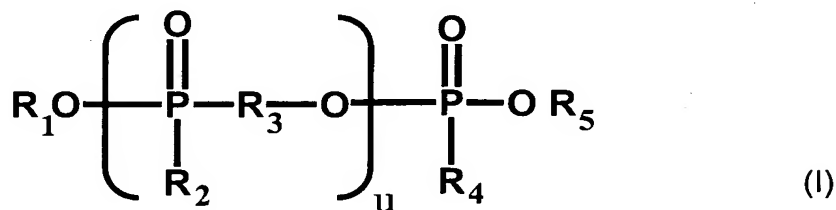
5

2. Mischungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie 30 bis 70 Gew.-% Hydroxyalkylphosphonate und 70 bis 30 Gew.-% chlorierte Phosphorsäureester enthalten.

10 3. Mischungen nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass sie 40 bis 60 Gew.-% Hydroxyalkylphosphonate und 60 bis 40 Gew.-% chlorierte Phosphorsäureester enthalten.

15 4. Mischungen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass sie 45 bis 55 Gew.-% Hydroxyalkylphosphonate und 55 bis 45 Gew.-% chlorierte Phosphorsäureester enthalten.

20 5. Mischungen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Hydroxyalkylphosphonate der allgemeinen Formel I entsprechen,



25

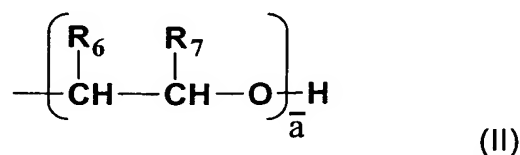
in der

u eine Kettenlänge von 0 bis 10

R<sub>1</sub>, R<sub>5</sub> gleich oder verschieden sind und einen hydroxylgruppenhaltigen Rest der

30

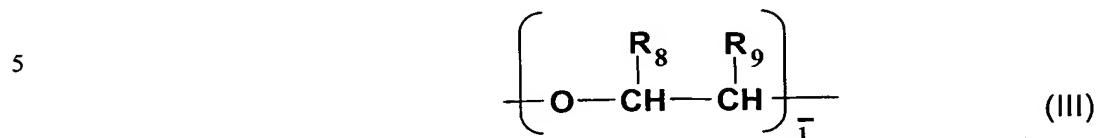
allgemeinen Formel II





R<sub>2</sub>, R<sub>4</sub> gleich oder verschieden sind und eine Alkyl-, Aryl- oder Alkylarylgruppe mit 1 bis 12 C-Atomen

R<sub>3</sub> einen Rest der allgemeinen Formel III



$\bar{a}$  eine durchschnittliche Kettenlänge von 0 bis 4

10  $\bar{I}$  eine durchschnittliche Kettenlänge von 0 bis 4 bedeuten und

R<sub>6</sub>, R<sub>7</sub>, R<sub>8</sub>, R<sub>9</sub> gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander für H oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 6 C-Atomen stehen.

6. Mischungen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch

15 gekennzeichnet, dass

u eine Kettenlänge von 0 oder 1

$\bar{a}$  eine durchschnittliche Kettenlänge von 1 bis 2

$\bar{I}$  eine durchschnittliche Kettenlänge von 1 bis 2 bedeuten und

R<sub>2</sub>, R<sub>4</sub> gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander für eine

20 Alkylgruppe mit 1 bis 5 C-Atomen stehen

R<sub>6</sub>, R<sub>7</sub>, R<sub>8</sub>, R<sub>9</sub> gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander für H oder eine Alkylgruppe mit 1 oder 2 C-Atomen stehen.

7. Mischungen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch

25 gekennzeichnet, dass es sich bei den Hydroxyalkylphosphonaten um

Methanphosphonsäureoxethylat, Ethanphosphonsäureoxethylat,

Methanphosphonsäurepropoxylat, Ethanphosphonsäurepropoxylat,

Propanphosphonsäureoxethylat, Propanphosphonsäurepropoxylat, Diethylenglykol-

bis-(hydroxyalkoxy)methan-phosphonat und/oder Ethylenglykol-bis-

30 (hydroxyalkoxy)ethanphosphonat handelt.

8. Mischungen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch

gekennzeichnet, dass es sich bei den halogenierten Phosphorsäureestern um

Tris(2-chlorethyl)phosphat, Tris(2-chlorisopropyl)phosphat,

Dichlorisopropylphosphat, Trisdichlorisopropylphosphat und/oder Tetrakis(2-chlorethyl)ethylendiphosphat handelt.

9. Verfahren zur Herstellung von flammwidrigen Polyurethanweichschäumen mit  
5 Mischungen aus Hydroxyalkylphosphonaten und chlorierten Phosphorsäureestern  
nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass  
man organische Polyisocyanate mit Verbindungen mit mindestens 2 gegenüber  
Isocyanaten reaktionsfähigen Wasserstoffatomen mit üblichen Treibmitteln,  
Stabilisatoren, Aktivatoren und/oder weiteren üblichen Hilfs- und Zusatzstoffen in  
10 Gegenwart von halogenfreien Hydroxyalkylphosphonaten der allgemeinen Formel I  
und chlorierten Phosphorsäureestern umsetzt.

10. Verfahren zur Herstellung von flammwidrigen Polyurethanweichschäumen mit  
Mischungen aus Hydroxyalkylphosphonaten und chlorierten Phosphorsäureestern  
15 nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass  
man organische Polyisocyanate mit Verbindungen mit mindestens 2 gegenüber  
Isocyanaten reaktionsfähigen Wasserstoffatomen mit üblichen Treibmitteln,  
Stabilisatoren, Aktivatoren und/oder weiteren üblichen Hilfs- und Zusatzstoffen in  
Gegenwart von Mischungen von halogenfreien Hydroxyalkylphosphonaten der  
20 allgemeinen Formel I und chlorierten Phosphorsäureestern umsetzt.

11. Verfahren nach Anspruch 9 oder 10, dadurch gekennzeichnet, dass  
Mischungen aus Hydroxyalkylphosphonaten der allgemeinen Formel I und  
chlorierten Phosphorsäureestern in einer Menge von 0,01 bis 50 Gewichtsteilen,  
25 bezogen auf den resultierenden Polyurethanweichschaum, eingesetzt werden.

12. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 9 bis 11, dadurch  
gekennzeichnet, dass Mischungen aus Hydroxyalkylphosphonaten der allgemeinen  
Formel I und chlorierten Phosphorsäureestern in einer Menge von 0,5 bis 20  
30 Gewichtsteilen, bezogen auf den resultierenden Polyurethanweichschaum,  
eingesetzt werden.

13. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 9 bis 12, dadurch  
gekennzeichnet, dass Mischungen aus Hydroxyalkylphosphonaten der allgemeinen

Formel I und chlorierten Phosphorsäureestern in einer Menge von 0,5 bis 10 Gewichtsteilen, bezogen auf den resultierenden Polyurethanweichschaum, eingesetzt werden.

5 14. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 9 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den Hydroxyalkylphosphonaten der allgemeinen Formel I um bei Verarbeitungstemperatur flüssige Verbindungen handelt.

10 15. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 9 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den Hydroxyalkylphosphonaten der allgemeinen Formel I um gegenüber Isocyanaten reaktive Verbindungen handelt.

16. Verwendung von Mischungen aus Hydroxyalkylphosphonaten der allgemeinen Formel I und chlorierten Phosphorsäureestern als Flammschutzmittel.

15 17. Verwendung von Mischungen aus Hydroxyalkylphosphonaten der allgemeinen Formel I und chlorierten Phosphorsäureestern als Flammschutzmittel zur Herstellung von emissionsstabilen flammwidrigen Polyurethanweichschäumen.

20 18. Verwendung nach Anspruch 16 oder 17, dadurch gekennzeichnet, dass sie 30 bis 70 Gew.-% Hydroxyalkylphosphonate und 70 bis 30 Gew.-% chlorierte Phosphorsäureester enthalten.

25 19. Verwendung nach Anspruch 16 oder 17, dadurch gekennzeichnet, dass sie 40 bis 60 Gew.-% Hydroxyalkylphosphonate und 60 bis 40 Gew.-% chlorierte Phosphorsäureester enthalten.

30 20. Verwendung nach Anspruch 16 oder 17, dadurch gekennzeichnet, dass sie 45 bis 55 Gew.-% Hydroxyalkylphosphonate und 55 bis 45 Gew.-% chlorierte Phosphorsäureester enthalten.

## Zusammenfassung

Halogenreduzierte Flammschutzmittelmischungen zur Herstellung von emissionsstabilen Polyurethanweichschäumen

5

Die Erfindung betrifft Mischungen aus Hydroxyalkylphosphonaten und chlorierten Phosphorsäureestern, ein Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung.